

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-317720

(43)Date of publication of application : 22.12.1989

(51)Int.Cl.

B29C 39/02
C08F299/04
// B32B 27/12

(21)Application number : 63-150158

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1988

(72)Inventor : TAKIYAMA EIICHIRO
ARAI MICHIAKI
HATANO YOSHITAKA

(54) PRODUCTION OF MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance water resistance, cracking resistance, appearance and transparency by applying a composition, which is prepared by mixing a specific radical curable polymer with a photopolymerization initiator and org. peroxide as a photo-setting resin and contains no org. acid salt of cobalt, to a mold as gel coat and irradiating the gel coat layer with light to cure the same while injecting a specific monomer solution to cure the gel coat layer and the injection layer under heating.

CONSTITUTION: A radical curable polymer having an MW of 5,000 or more and having one or more (meth)acryloyl group in the side chain thereof is mixed with a photopolymerization initiator and org. peroxide as a photosetting resin to prepare a composition containing no org. acid salt of cobalt and this composition is applied to a mold as gel coat and irradiated with light to cure the gel coat to a desired curing degree. A monomer solution of a radical curable polymer having an MW of 5,000 or more and having one or more (meth)acryloyl group in the side chain thereof is injected, and the gel coat layer and the injection molded layer are cured under heating to prepare a molded product excellent in water resistance, cracking resistance, appearance and transparency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-317720

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月22日

B 29 C 39/02

C 08 F 299/04

// B 32 B 27/12

MR Z

7722-4F

7445-4J

6701-4F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 成形品の製造方法

⑯ 特 願 昭63-150158

⑰ 出 願 昭63(1988)6月20日

⑱ 発 明 者 滝 山 栄 一 郎 神奈川県鎌倉市西鎌倉4丁目12番地4
⑲ 発 明 者 新 井 道 明 群馬県高崎市並榎町135
⑲ 発 明 者 波 田 野 善 孝 新潟県東蒲原郡鹿瀬町8715
⑳ 出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
㉑ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(I)(1) 光硬化可能な樹脂として

(イ) 分子量5000以上の側鎖に(メタ)アクリロイル基を1個以上有するラジカル硬化可能なポリマー

(ロ) 光重合開始剤

(ハ) 有機過酸化物

を混合してなり、かつコバルトの有機酸塩を実質的に含有しない組成物を、ゲルコートとして型に施し、これに光照射して所望の硬化度までゲルコートを硬化させ、

(II) ガラス繊維を用いて裏打ちを行うかまたは行わずに、分子量5000以上の側鎖に(メタ)アクリロイル基を1個以上有するラジカル硬化可能なポリマーのモノマー溶液を注型し、しかる後ゲルコート層および注型層を加熱硬化することによる成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は主として浴槽、テーブルトップ、洗面化粧台等の美観を要求される成形品の製造に関するものである。

(従来の技術および課題)

ラジカル硬化型樹脂、例えばポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂は、加熱により硬化させることができるが、工業的にこれを行おうとすると、大きな加熱装置を必要とし、コストもかかるので可能な限り低温で、できれば常温で硬化させる方法が求められている。しかしながら、これらの硬化型の樹脂を常温またはこれに近い温度で硬化させるには、硬化剤として有機過酸化物例えばケトンパーオキサイドを用い、硬化促進剤として例えばコバルトの有機酸塩(ナフテン酸塩、オクタル酸塩)を併用する必要がある。

しかし、例えばナフテン酸コバルトを利用した場合、成形品、塗膜が時の経過とともに黄変するという、望ましくない欠点を有する。

例えば、きわめて淡色が求められている人造大理石などにあつては、使用中に変色することはその商品価値を大きく下落させるので、好ましいことではない。とくにゲルコートは、樹脂成形品の表面層を構成するものであるので、この層の変色は避けなければならない。

しかしながら、このようにコバルト塩の使用は、樹脂の黄変という面からすると望ましくないことではあるが、今まではこれを用いないと、樹脂の効果的な常温ないし低温硬化はできなかったのである。

またゲルコート層の耐水性も従来の樹脂では、必ずしも十分ではなく、注型部の耐クラック性や透明感のある外観の面でも、いまだ不十分であった。

〔課題を解決するための手段および作用〕

本発明者らは、コバルト塩の使用を避けるために幾多の試みを行った結果、常温硬化で着色させないためには、パーオキサイド系硬化剤の硬化促進剤であるコバルトの有機酸塩を使用しないで、

本発明の(1)工程における光による硬化のコントロールは、容易に行えるので、必要な程度までゲルコートまたはその次の積層部分の硬化調節を行うことができる。ゲルコート層、或は必要に応じて積層部分逐光硬化させた後は、ラジカル硬化剤を配合したラジカル硬化型樹脂を用いて注型を行い、ゲルコート層とともにこれを加熱硬化させる。これにより注型部とゲルコート部は一体に硬化接着されて、剥離のない強固な成形体を得ることができる。硬化のための加熱温度は、100℃以下、好ましくは70～80℃程度である。

ゲルコートには、光硬化が可能で、有機過酸化物による硬化が行えるラジカル硬化型樹脂が用いられる。とくに本発明においては、分子量が5000以上のポリマー側鎖に(メタ)アクリロイル基を1個以上有するラジカル硬化可能なポリマーのモノマー溶液の形のものが好適である。このポリマーを選択することにより、ゲルコート層の耐水性を向上させることができる。

この側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する不飽

和硬化法を用いることが最速であることを知り、本発明に至った。

光硬化法は、ゲルコートの硬化には非常に有効であったが、別な欠点も見出された。それは、ゲルコートとして十分な物性を示すように完全に光硬化させると、次のFRP積層、または注型層との間に剥離を生じ易いことであつた。ゲルコートを研摩して密着性を高めれば、この欠点は防止できるが、工数が著しく増大し生産的には不利となる。

従つて、この欠点を避けるためには、光硬化で完全に硬化させるのではなく、光硬化は中間の硬化段階に迄硬化を進行させるために用い、最後の完全硬化(キュア)は有機過酸化物で行わせることで目的を達成できることを見出した。

また(1)のゲルコート層と(11)の注型層に、分子量5000以上の側鎖に(メタ)アクリロイル基を1個以上有するラジカル硬化可能なポリマーを使用したので、ゲルコート層の耐水性ならびに注型層の耐クラック性、外観透明感も向上した。

和ポリマー(以下単に不飽和ポリマーと略称する)は、次の方法で合成される。

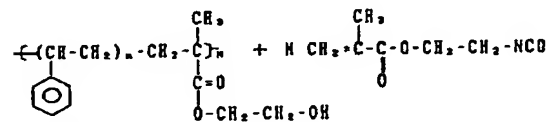
(i)側鎖にヒドロキシ基を有するポリマーに、メタアクリロイル基を有する不飽和イソシアナートを反応させる。

(ii)側鎖にエポキシ基を有するポリマーに、(メタ)アクリル酸を反応。

(iii)側鎖に酸無水物基を有するポリマーに(メタ)アクリロイル基を有する不飽和アルコールを反応させる。

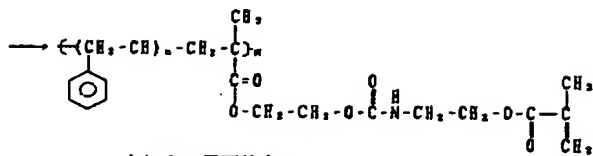
このことを、以下に式で示す。

(イ)ウレタン型不飽和ポリマー



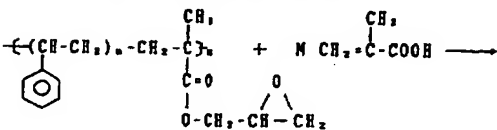
側鎖ヒドロキシ基
ポリマー

イソシアナートエチル
メタクリレート
(不飽和イソシアナート)

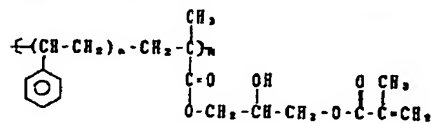


ウレタン型不飽和ポリマー

(ロ) ビニルエステル型不飽和ポリマー

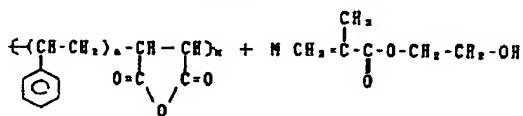


閉鎖エポキシ基ポリマー メタクリル酸



ビニルエステル型不飽和ポリマー

(ハ)エステル型不飽和ポリマー

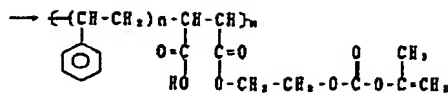


これらラジカル硬化型不飽和ポリマーを、本発明のゲルコート用樹脂として光硬化型とするためには、光重合開始剤を併用することが必要である。光重合開始剤には各種のものが利用可能であるが、硬化ゲルコート層の着色を避ける意味からは、水素引抜き型でアミン類を併用するタイプは適当ではなく、開裂型のラジカル発生源が良い。それらの例には、

(イ) アセトフェノン誘導体、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (メルク社 "Darocure#1173")

(ロ) ベンジルケタール類、例えば、ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン(チバ社 "Irgacure#184")があげられる。

本発明のケルコート樹脂は、最終の完全硬化のために有機過酸化物を併用する。これに使用される有機過酸化物は、特にその種類が特定されるわけではないが、実際には注型層を形成させる操作が100℃以下で行われることが多いことから、比較的低温例えば80℃以下で分解するタイプが



エステル型不飽和ポリマー

不飽和ポリマーの原料となる各ポリマーは、いづれもモノマーの重合により合成されるが、ウレタン型不飽和ポリマーは圓錐ヒドロキシシルポリマー、例えばセルローズ誘導体も利用し得るが、コスト、耐熱沸性といった点からビニルモノマーの重合タイプが好適といえる。重合は既存の方法が採用されるが後の工程の取扱いを考えれば、直接重合法が便利である。

これら注型用不飽和ポリマーは、モノマー溶液例えばスチレンモノマーとの混合物として使用される。混合割合は、不飽和ポリマーの濃度で30～70%、好ましくは40～60%である。

以上の不飽和ポリマーは、(I)工程におけるゲルコートにも、また(II)工程における注塑層にも利用される。またポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂も必要に応じて併用することもできる。

思ましい。

1例として、半減期10時間を得るための分解温度が120℃以下のケトンパーオキシド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステルがあげられ、なかでもパーオキシカーボネート、パーオキシエステル類が有利であって、硬化温度が適切なことと取扱上の安全性を併せ考慮するならば、ビス(4-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(化薬ヌーリー社“パーカドックス#18”)が適当である。他の過酸化物との併用も可能である。

樹脂の注型、硬化にあたっては、通常注型用樹脂にフィラーを併用し、適度の透明感を出し、併せて硬化成形時の発熱によるクラックを防止することが行われている。併用されるフィラーとしては、ガラス粉、水酸化アルミニウム等が一般的である。また本発明の組成物および方法においては、必要に応じて着色剤、離型剤、チクソトロピー付与剤、熱可塑性ポリマー等を併用できることは勿

論である。

次に本発明をさらに説明するために、以下に実施例を示す。

実施例 1

(ゲルコート用樹脂(A)(ウレタン型不飽和ポリマーA)の合成)

攪拌機、還流コンデンサー、ガス導入管、温度計を付した2ℓセパラブルフラスコに、スチレン 93.6g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) 130gを秤取し、窒素気流中120℃で6時間加熱すると、反応率は約42%に達し、遊離のHEMAはガスクロマトグラフ分析の結果約当初仕込量の14%になったものと判断された。

ハイドロキノン0.2gを加え温度を70℃に下げ、空気気流に切替えてイソシアナートエチルメタクリレート140g、ジブチル錫ジラウレート3gを加え70℃で5時間反応すると、赤外分析の結果遊離のイソシアナートは消滅したことが確認された。

ハーゼン色数30、粘度11.4ポイズのウレ

不飽和ポリマー(A)を100部、エチレングリコールジメタクリレート10部、エロジルR-200を3部、シランカップリング剤(信越化学(株) KBM-503)を0.5部、光開始剤としてメルク社(株) "Darocure 1173"を2部、有機過酸化物(化薬マリー(株) "パーカドックス18")を1部加え、ロール混練して光硬化型ゲルコート用組成物(a)を得た。

比較例として、不飽和ポリマー(A)100部にさらにナフテン酸コバルト(6%Co)0.1部を加えたものをゲルコート用組成物(b)とした。

離型剤を塗布した30cm×30cm×5mmのガラス板上に、ゲルコートを厚さ0.5mmになるようにバーコーターで塗装し、塗面が均一になるのを待って、出力250Wのサンランプ(スタンレー電気(株)製)下30cmで約15分照射したところ、ゲルコート層は指触乾燥程度に硬化した。

(注型および加熱、硬化)

硬化したゲルコート層を一方の側とし、別に厚さ2mmで白く着色したガラスマット使用のFRP

タン型不飽和ポリマー(A)が得られた。

(注型用樹脂(B)(ビニルエステル型不飽和ポリマーB)の製造)

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した2ℓセパラブルフラスコに、スチレン 93.6g、グリシジルメタクリレート142gを仕込み、窒素気流中120~122℃で6時間加熱すると、重合率はほぼ43%に達し、グリシジルメタクリレートの仕込み量に対する残存率は約16%になった。

これにハイドロキノン0.3g、メタクリル酸95g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド5gを加え、温度を100~105℃に下げ、空気気流中で12時間反応した。

赤外分析の結果エポキシ基の吸収は消失したものと判断された。

これに、エチレングリコールジメタクリレート130g加え、ハーゼン色数100、粘度14.1ポイズの注型用樹脂(B)が得られた。

(ゲルコート層の形成)

を置き、その間隔を10mmとして、この間に、注型用樹脂(B)を100部、日本フェロー製フリットB-10を200部、日本油脂(株)パーブチルPVを1.5部、混合したもの、脱泡注型の上、70℃で2時間、80℃で2時間硬化させた。

ゲルコート用組成物(a)を使用した成形品を成形品(a)、ゲルコート用組成物(b)を使用した成形品を成形品(b)とした。

両成形品を15cm×15cmで切断し、直径10cmの円形開孔部を片面で4ヶ所有する耐煮沸テスト容器に、ゲルコート層が内側になるように敷設し、温度98~99℃で煮沸テストを行った。結果を第1表に示す。この表から判るように、ナフテン酸コバルトを用いない本発明は、極めて優れた性能を示した。

第 1 表

煮沸 時間 種類	250時間	500時間	750時間	1000時間
成形品(a)	異常なし	異常なし	ゲルコート層 が脱分 白化	—
成形品(b)	ゲルコート層 やや黄変	ゲルコート層 の黄変が 著しい	—	—

実施例 2

実施例 1 で注型に用いたビニルエステル樹脂型不飽和ポリマー(B)をゲルコートに用いた。ポリマー(B)100部、エロジル3部、カップリング剤0.5部、光重合開始剤としてチバ社の「Irgacure#181」を2部、パーブチルPVを1部を混練し、ゲルコート用組成物(c)とした。

(注型用樹脂(C)(エステル型不飽和ポリマー)の合成)

攪拌機、加温滴下ロート、還流コンデンサー、ガス導入管付温度計を付した2ℓセパラブルフラスコに、スチレン936gを仕込み、温度120℃で溶解無水マレイン酸98gを3時間にわたっ

ゲルコート層の外見にはなんらの異常も認められなかった。

代理人 弁理士 曾 我 道 昭



て滴下した後、さらに1.5時間同温度に保つ。

次いで、2-ヒドロキシエチルメタクリレート200g、ジブチル錳ジオキサイド5g、ハイドロキノン0.1gを加え、85～90℃で22時間反応した。ハーゼン色数50、粘度5.9ポイズの注型用樹脂(C)が得られた。赤外分析の結果、酸無水物基の約80%は開環したものと判断された。

(ゲルコート層の形成および注型、加熱、硬化)

ゲルコート用組成物(c)を実施例1と同一条件で塗布、光硬化させた後、さらに#380のシラン処理ガラスマットを置き、ゲルコート用組成物(c)を含浸、脱泡した後、同様に光硬化させた。

これを白く着色したFRPを裏打ち層とし、注型用樹脂(C)100部、フリット180部、日本油脂(株)製パーキユア0(1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート)2部を混練したものを、厚さ10mmに注型し、当初80℃2時間で硬化させた後、脱型した。

これを切断し、実施例1と同様に耐煮沸テストを実施した。1000時間煮沸テスト後も、表面